

RECORDING SHEET

Patent number: JP5051470
Publication date: 1993-03-02
Inventor: NAKAHARA KATSUJI; others: 02
Applicant: TORAY IND INC
Classification:
- **international:** C08J7/04; B32B5/18; B32B27/00; B32B27/20;
B41M5/00; C08K3/36; C08K7/00
- **europaean:**
Application number: JP19910212420 19910823
Priority number(s):

Abstract of JP5051470

PURPOSE:To obtain a recording sheet for ink jet printer, etc., having excellent ink absorbing characteristics, printing qualities and water resistance by providing at least one side of a substrate with a porous layer having a specific oil absorbing amount and laying a coating layer having ink absorbing characteristics on the porous layer.

CONSTITUTION:A biaxially orientated film of polyester such as polyethylene terephthalate is subjected to corona discharge treatment, then, at least one side of a polyester film is coated with a coating agent comprising a water-dispersible polymer such as acrylic polymer emulsion and colloidal silica, connected in a chained state and/or in a branched state, in 10µm thickness after drying to give a porous layer having $\geq 1 \text{ ml/m}^2$ oil absorption, further the porous layer is covered with an aqueous solution of a water-soluble polymer such as polyvinyl alcohol, and dried to provide a coating layer having ink absorbing characteristics to obtain the objective recording sheet comprising a porous layer with 0.06-2.0µm peak diameter in a pore diameter distribution curve, having ≥ 5 undulations with ≥ 0.2 µm height/40µm on the surface.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-51470

(43) 公開日 平成5年(1993)3月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	H	7258-4F		
B 3 2 B 5/18				
27/00	B	7717-4F		
27/20	Z	6122-4F		
		8703-2C		
			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-212420

(22) 出願日 平成3年(1991)8月23日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 中原 勝次

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 三上 友子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 三村 尚

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 記録シート

(57) 【要約】

【目的】 インク吸収性、印字品質が良好で耐水性に優れた記録シートを提供する。

【構成】 基材の少なくとも片面に、吸油量1ml/m²以上の多孔質層を設け、該多孔質層の上にインク吸収性を有する被覆層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面に、吸油量1ml/m²以上の多孔質層を設け、該多孔質層の上にインク吸収性を有する被覆層を設けたことを特徴とする記録シート。

【請求項2】 多孔質層は水分散性ポリマーと数珠状に連結および／又は分岐した形状のコロイダルシリカからなり、孔径分布曲線におけるピーク孔径が0.06～2.0μm、かつ多孔質層表面に高さ0.2μm以上のうねりを5個/40μm以上有する請求項1記載の記録シート。

【請求項3】 被覆層が、水分散性ポリマーと数珠状に連結および／又は分岐した形状のコロイダルシリカと水溶性高分子とからなる請求項1または2記載の記録シート。

【請求項4】 被覆層が、親水基含有ポリエステル樹脂【A】と、該樹脂【A】に少なくとも1種以上の不飽和結合を有する化合物【B】をグラフト化させた共重合体【C】と、水溶性高分子とからなることを特徴とする請求項1または2記載の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は記録シートに関するものであり、さらに詳しくは画像濃度が高く、画像の色調が鮮明で、インク吸収性に優れ、かつ耐水性に優れたインクジェットプリンター用記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、OAの普及によりオフィス内で文書を作成し印字する要求が高まっており、低騒音で印字品質に優れたプリンターが求められている。これらの要求を満たすプリンターのひとつとしてインクジェットプリンターが実用化されている。

【0003】 インクジェットプリンターはノズルの詰まりを防ぐために乾燥し難いインクが用いられ、このインクの成分は、バインダー、染料、溶媒、添加剤などを水に溶解したものが一般的である。従って、記録シートは吸水性の良いものを用いることが必要であり、通常インク吸収性の良い特別な紙が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一方、インク吸収性の低い記録シートを用いると、インクの乾燥が不十分となったり、あるいは全く乾燥しないことも起こり、指でこすったり、重ね合わされたりすると、記録部分が汚れて、実用上使用できない。

【0005】 これらの点を改良するために、基材にインク吸収性を向上させるために、例えばポリビニルアルコール、でんぶん、ゼラチン、ヒドロキシルエチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸やその塩類などの水溶性高分子受容層を設けることが提案されているが、従来

の受容層はインク吸収性を満足しているにしても、耐水性が悪く、受容層や記録部が水に溶けたり、また表面がべとついてシートを積層した場合ブロッキングを生じたりする問題点を有するものであった。本発明は、かかる問題点を解決し、インク吸収性、印字品質が良好で耐水性に優れた記録シートを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、基材の少なくとも片面に、吸油量1ml/m²以上の多孔質層を設け、該多孔質層の上にインク吸収性を有する被覆層を設けたことを特徴とする記録シートによって達成される。

【0007】 本発明における基材としては、紙（上質紙）、塗工紙、和紙、不織布やプラスチックフィルムを使用することができるが、中でもプラスチックフィルムが好ましい。

【0008】 プラスチックフィルムとしては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ－P－フェニレンスルフィド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸エステルなどが好ましい。さらにこれらの共重合体やブレンド物やさらに架橋したものをを用いることもできる。上記基材の中でもポリエステル、好ましくはポリエチレンテレフタレートが機械的特性、作業性などの点から好ましい。

【0009】 本発明においていうポリエステルとは、周知のもの、具体的には例えば、テレフタル酸・イソフタル酸・ナフタレンジカルボン酸・ビス－α、β（2－クロルフェノキシ）エタン－4，4’－ジカルボン酸・アジピン酸・セバシン酸・等の2官能カルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール・トリエチレングリコール・テトラメチレングリコール・ヘキサメチレングリコール・デカメチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるポリエステルを挙げることができる。また、該ポリエステルには本発明の目的を阻害しない範囲内で他種ポリマーをブレンドしたり、共重合してもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤などが含まれていてもよい。ポリエステルの固有粘度（25℃オルトクロルフェノール中で測定）は0.4～2.0であり、好ましくは0.5～1.0の範囲のものが通常用いられる。

【0010】 本発明の記録シートにおいては、上記基材の少なくとも片面に、多孔質層が設けられる。本発明という多孔質層とは、層の内部および表面に多数の空隙を持つ層構造を有するものである。層の内部および表面に多数の空隙を持つ多孔質層を形成させるには公知の高分子結着剤に無機および／又は有機粒子を分散させることにより達成できる。中でも、この空隙は、インク吸収性

3

の点から多孔質層内においては外部に通ずる、いわゆる貫通孔であるものが特に好ましい。

【0011】本発明において多孔質層の吸油量は $1\text{ml}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $2\text{ml}/\text{m}^2$ 以上、更に好ましくは $3\text{ml}/\text{m}^2$ である必要がある。 $1\text{ml}/\text{m}^2$ 未満ではインクを吸油する孔容積が不足し好ましくない。

【0012】本発明において多孔質層の孔の孔径分布曲線におけるピーク孔径は、 $0.06\sim 2.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08\sim 1.0\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.10\sim 0.5\mu\text{m}$ であるのが望ましい。孔径分布曲線のピーク孔径が $0.06\mu\text{m}$ に満たない場合にはインクの吸収性が不十分であり、孔径分布曲線のピーク孔径が $2.0\mu\text{m}$ を越える場合には表面平滑度が低下し、被覆層との密着性が低下するという欠点を生じる。また孔面積比が $20\sim 85\%$ 、好ましくは $30\sim 75\%$ 、更に好ましくは $35\sim 65\%$ の範囲に有るのが好ましく、孔面積比が 20% 未満の場合にはインクの吸収性が低下する傾向に有り、 85% を越える場合には孔と孔が一部連結した形態をとりやすくなり、にじみ等が発生しやすい傾向になる。

【0013】孔は、多孔質層表面から観察した場合、それぞれが独立しており、かつその真円度 $r(=b/a, a: \text{孔の長軸径}, b: \text{孔の短軸径})$ が $1\sim 5$ である場合、インクのにじみが少ないので特に好ましい。この真円度は測定点 1000 個以上の平均値であり、通常イメージアナライザーにより求める。

【0014】また孔径分布曲線における孔径分布の広がり小さい方、すなわちシャープな孔径分布であるのが望ましく、孔数の 50% 以上、好ましくは 60% 以上、更に好ましくは 70% 以上がピーク孔径 $\pm 30\%$ 以内にあるのが望ましい。

【0015】また本発明における多孔質層表面は、高さ $0.2\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以上のうねりを、 $5\text{個}/40\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $7\text{個}/40\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\text{個}/40\mu\text{m}$ 以上有することが望ましい。高さ $0.2\mu\text{m}$ 以上のうねり個数が $5\text{個}/40\mu\text{m}$ に満たない場合にはインクの吸収速度が遅くなる傾向に有る。更に該多孔質層表面のうねり指数が $0.035\sim 0.3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.045\sim 0.2\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.055\sim 0.13\mu\text{m}$ である場合、インクの吸収速度が向上するので好ましい。

【0016】本発明においていう水分散性ポリマーとは各種ポリマーの水分散体を用いることができるが、具体例を挙げればアクリル系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アミド系ポリマー、およびこれらの変成物、共重合体などの水分散体を用いることができる。これらの中で、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマーの使用が好ましく、塗膜

4

の機械的安定性、塗膜強度の点でアクリル系ポリマーが特に好ましい。

【0017】本発明に用いる上記ポリマーは水に分散し、粒子形状を持っていることが好ましい。粒子形状を有さない場合、すなわち水溶性ポリマーでは耐水性が悪くなる。粒子は1次粒子で分散されたものが好ましいが、必ずしも1次粒子で分散されている必要はなく、2次凝集粒子を含むものであっても良い。

【0018】本発明に好適なアクリル系ポリマーは少なくとも $40\text{モル}\%$ 以上のアクリルモノマー、および/又はメタクリルモノマーとこれらのエステル形成モノマー、各種官能基を有するアクリル系モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基など）、および2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*、*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などから成るものであり、これらは多種モノマーと併用することもできる。多種モノマーとしては例えば、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などのスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびそれらの塩類などのカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸など酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。上述のモノマーは1種もしくは2種以上を用いて共重合される。

【0019】上述の水分散性ポリマーの水分散体 $20\sim$

5

90重量部と混合するコロイダルシリカは、インク吸収性を生じさせるため下記のようなシリカが好適である。すなわち球状のコロイダルシリカが数珠状に連結（複数の球状コロイダルシリカが連鎖状につながった形状）した長鎖の構造を有するもの、および連結したシリカが分岐したものおよび／または屈曲したものをを用いた場合、表面にうねり構造を有するものを得ることができ、インク吸収性の点で好ましい。上記コロイダルシリカは球状シリカの1次粒子を2個以上の金属イオンを介させ粒子一粒子間を連結させたもので、少なくとも3個以上、好ましくは5個以上、更に好ましくは7個以上連結したものをいい、更には数珠状に連結した粒子が分岐したものおよび／または屈曲したものも包含する。また、コロイダルシリカと他の無機粒子、例えばアルミナ、セリア、チタニアなどとの複合あるいは混合粒子であっても良く、これらを介らせて連結したものであっても良い。介在させる金属イオンとしては2個以上の金属イオンが好ましく、例えば Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} などである。特に Ca^{2+} とした場合には、数珠状に連結および分岐したコロイダルシリカを作成するの

【0020】またコロイダルシリカの1次粒子は5nm～100nm、好ましくは7nm～50nm、更に好ましくは8nm～30nmである場合、インク吸収性の点で好ましい。

【0021】さらにうねり構造はシリカ粒子が数珠状に連結および分岐している場合に発現するものであり、連結したシリカの1次粒子数が多いほど好ましいが通常は3個以上100個未満、好ましくは5個以上50個未満、更に好ましくは7個以上30個未満であるのが望ましい。2個以下ではうねりの発現が不十分であり、100個以上の場合には数珠状に連結および／又は分岐したシリカ粒子が増粘しやすく水分散性が悪くなる傾向にある。

【0022】数珠状に連結および／又は分岐したシリカ粒子の被覆層中の含有率は3～80重量部、好ましくは10～70重量部、更に好ましくは20～60重量部であるのが良い。含有率が3重量部未満ではうねりの発現がないためインク吸収性が遅くなる傾向に有る。80重量部を越えて含有させた場合には塗膜強度が低下するなどの欠点を生じやすくなる。

【0023】水分散性ポリマー／コロイダルシリカの平均粒子径比は2/1～1000/1、好ましくは5/1～500/1、更に好ましくは10/1～200/1あるのがインク吸収性の点で特に好ましい。特にコロイダルシリカの平均粒子径（ a_1 ）と水分散性ポリマーの平均粒子径（ a_2 ）との関係において平均粒子径比が上記範囲にあり、かつ水分散性ポリマー粒子1個の表面を完全に被覆するに要するコロイダルシリカの最小粒子数を α [$\alpha = 2\pi(a_1 + a_2)^2 / (3^{1/2} \cdot a_1^2)$]

6

としたとき、水分散性ポリマー粒子1個あたり0.3 α ～10 α の範囲、好ましくは0.5 α ～6 α 、更に好ましくは0.7 α ～3 α の範囲にあるような配合比とした時に本発明の効果がより顕著に発現するので好ましい。尚、上記数珠状に連結したコロイダルシリカの場合には電子顕微鏡で観察される連結粒子の短軸方向の長さを粒子径とし、測定長100点の平均値を平均粒子径とする。

【0024】本発明の記録シートは、上記多孔質層の上に好ましくは以下の述べる特定組成からなる被覆層を設ける。被覆層がないとインクの吸収性が悪く、インクの乾燥が不十分となったり、画像がにじんだりして好ましくない。

【0025】本発明の被覆層は、例えば①水分散性ポリマーと数珠状に連結および／または分岐した形状のコロイダルシリカと水溶性高分子、②親水基含有ポリエステル樹脂[A]と、該樹脂[A]に少なくとも1種以上の不飽和結合を有する化合物[B]をグラフト化させた共重合体[C]と水溶性高分子、からなる。

【0026】ここで、被覆層①に用いる水分散性ポリマーと数珠状に連結および／または分岐した形状のコロイダルシリカとは前述のものをいう。

【0027】本発明においていう水溶性高分子とは常温で水に可溶な高分子をいうが、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸またはそのエステル、塩類およびそれらの共重合体、ポリヒドロキシエチル、メタクリレートおよびその共重合体等のビニル系重合体、或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等官能基変性重合体などを好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】被覆層中の水溶性高分子の重量混合比率は90～10%、好ましくは80～20%、より好ましくは70～30%であることが望ましい。水溶性高分子の重量混合比率が90%を越えると耐水性が悪くなり、被覆層や記録部が水に溶けたり、また表面がべとついてシートを積層した場合ブロッキングを生じたりする。一方、混合比率が10%未満である場合はインクの吸収性が低くなり、指でこすったり、重ね合わせたりすると記録部分が汚れて実用上使用できない。

【0029】本発明においていう親水基含有ポリエステル樹脂[A]（以下、樹脂[A]と略称する）とは、分子中に親水性基或いは親水性成分、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、メチルカルボニル基、ポリエチレングリコール、カルボン酸塩、リン酸エステル塩、第4級アンモニウム塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩等の少なくとも1種以上が導

7

入されたポリエステル共重合体である。中でも、代表的なポリエステル共重合体としては以下の組成のものが有用である。すなわち、芳香族ジカルボン酸および／または非芳香族ジカルボン酸およびエステル形成性スルホン酸アルカリ金属塩化合物とグリコールの重縮合物が挙げられる。具体的には、芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体があり、非芳香族ジカルボン酸には、例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体がある。これらのうちで芳香族ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体がある。これらのうちで芳香族ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体が全ジカルボン酸成分に対し40モル%以上占めることが樹脂の耐熱性や皮膜強度、耐水性の点で好ましく、その範囲内で1種以上のジカルボン酸を併用しても良い。

【0030】エステル形成性スルホン酸アルカリ金属塩化合物としては、例えば、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、スルホ-p-キシリレンジグリコール、2-スルホ-1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどのアルカリ金属塩(スルホン酸のアルカリ金属塩)およびこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、5-スルホイソフタル酸のナトリウムおよびこれらのエステル形成性誘導体がより好ましく使用される。

【0031】次に、グリコール成分としては、炭素数2~8個の脂肪族または炭素数6~12個の脂環族グリコールであり、例えばエチレンジグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-プロピレンジグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、トリエチレンジグリコールなどが好ましく使用される。

【0032】場合によっては、ポリエーテルを共重合させてもよい。ここでいうポリエーテルとはエーテル結合を主要結合鎖とする親水性高分子のことであり、特に好ましいのは脂肪族ポリエーテルであり、例えばポリエチレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール、グリセリンエーテル、ポリエチレンジグリコールエーテルなどが好ましく使用される。

8

【0033】樹脂[A]は水溶性或いは水分散性であってもよく、その溶解性は共重合成分の種類、配合比率或いは分散安定性付与剤として用いられる親水性有機化合物の添加の有無、その種類、配合量などによって異なるが、親水性有機化合物は添加するにあたっては分散安定性を損なわない限り少量であるのが好ましい。尚、親水性有機化合物とは脂肪族および脂環族のアルコール、エステル、エーテル、ケトン類であり、例えばアルコール類として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、グリコール類としては、エチレンジグリコール、プロピレンジグリコールなどがありその誘導体としてメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、エステル類としては酢酸エチル、エーテル類としてはジオキサン、テトラヒドロフラン、ケトン類としてはメチルエチルケトン等が挙げられる。親水性有機化合物は単独または必要に応じて2種以上併用してもよい。親水性有機化合物の中では、分散性能、分散安定性および塗布性等から特に好ましいのはブチルセロソルブ、エチルセロソルブである。さらに、樹脂[A]では共重組成分のエステル形成性スルホン酸アルカリ金属塩化合物の様に、特に親水性に寄与する成分量の増加は塗設した被覆層の耐水性を著しく悪化するので溶解性、分散安定性等を損なわない限り少量であるのが好ましい。

【0034】本発明では樹脂[A]のガラス転移温度(Tg)が30~80℃、好ましくは50~75℃の範囲であることが望ましい。樹脂[A]のガラス転移温度が30℃未満では耐水性、耐アルカリ性、耐熱性の劣った被覆層となり種々の弊害が増す。80℃を越えるものは分散安定性が劣り、しかも不飽和結合を有する化合物のグラフト化が極めて困難となる。

【0035】樹脂[A]は、通常、常法のポリエステル製造技術で製造できる。すなわち、前記した酸成分およびグリコール成分をエステル化或いはエステル交換触媒、重合触媒等の反応触媒を用いて溶融重縮合せしめ所望のポリマーとして得られる。さらには、溶液重縮合も適用できる。この際、いずれの場合にもグラフト化反応に悪影響を及ぼさない範囲で種々の改質剤、安定剤等を添加してもよい。また、水溶性に欠ける樹脂[A]の水分散体を得るには前記親水性有機化合物の存在が必要である。通常樹脂[A]と親水性有機化合物を混合し、攪拌下、好ましくは加温攪拌下で水を添加する方法、或いは攪拌下の水に上記混合物を添加する方法等で製造される。尚、得られる水分散体は固形分濃度が高くなると樹脂[A]の微粒子が再凝集しやすく、均一分散体系が不安定化し、グラフト化反応が困難となる。

【0036】本発明でいう不飽和結合を有する化合物[B](以下、化合物[B]と略称する)とは、樹脂[A]にグラフト化する化合物であり、具体的には、ビニルエステル類として、例えば、プロピオン酸ビニル、

ステアリン酸ビニル、高級第3級ビニルエステル、塩化ビニル、臭化ビニル、また不飽和カルボン酸エステル類として、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、エチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、不飽和カルボン酸アミド類として、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、プトキシメチロールアクリルアミド、不飽和ニトリル類として、例えば、アクリロニトリル、不飽和カルボン酸類として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸酸性エステル、フマル酸酸性エステル、イタコン酸酸性エステル、アリル化合物として、例えば、酢酸アリル、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、含窒素化合物として、例えば、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、炭化水素類として、例えば、エチレン、プロピレン、ヘキセン、オクテン、ステレン、ビニルトルエン、ブタジエン、ビニルシラン化合物として、例えば、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられ、これらの中から選ばれた少なくとも1種以上が適用されるが特に限定されるものではない。

【0037】本発明でいうグラフト化させた共重合体[C]（以下、重合体[C]と略称する）は、前記樹脂[A]に前記化合物[B]をグラフト化させて得られたものである。尚、重合体[C]は常法のグラフト重合法によって製造される。すなわち樹脂[A]の水媒体系下で、水溶性または水分散性重合開始剤の存在下に化合物[B]を加えて反応を行なう。重合開始剤としては、例えば、硝酸第2セリウムアンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、硫酸セシウムアンモニウム、過酸化水素、アゾビスイソプロピロニトリル、過酸化ベンゾイル等が用いられるが化合物[B]の樹脂[A]へのグラフト重合反応性から過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を用いた方が好ましい。グラフト重合反応は通常、冷却下或いは加熱下で行なわれ反応温度は反応速度、重合系の安定性および重合体[C]の特性等から5~100℃、好ましくは10~80℃である。

【0038】本発明においては、樹脂[A]への化合物[B]のグラフト化率が0.5~600%、好ましくは5~300%、より好ましくは10~100%の範囲であることが望ましい。グラフト化率が0.5%未満では被覆層の耐溶剤性、耐水性が悪化するのでは好ましくない。グラフト化率が600%を超えるものでは塗工性が悪化したり、被覆層の密着性が低下するので好ましくない。

【0039】被覆層中の重合体[C]と水溶性高分子の重量混合比率は90/10~10/90、好ましくは80/20~20/80、より好ましくは70/30~30/70の範囲であることが望ましい。重合体[C]の混合比率が10%未満の場合には耐水性が悪く、被覆層や記録部が水に溶けたり、また表面がべとついてシートを積層した場合ブロッキングを生じたりする。一方、水溶性高分子の混合比率が10%未満の場合にはインクの吸収性が低くなり、指でこすったり、重ね合わせたりすると記録部分が汚れて実用上使用できない。

【0040】本発明において、被覆層にはインク吸収性をより高めるために親水基含有ポリエステル樹脂[A]を混合してもよい。

【0041】この場合、重合体[C]と樹脂[A]の重量混合比率が90/10~5/95、好ましくは70/30~20/80、より好ましくは60/40~30/70の範囲であることが望ましい。重合体[C]の重量混合比率が5%未満では被覆層の耐溶剤性、耐アルカリ性および耐水性が低下するので好ましくない。90%を超えるものは被覆層の接着性が低下するので好ましくない。

【0042】本発明において被覆層の接着性を向上させるため架橋結合剤を添加することができる。

【0043】本発明でいう架橋結合剤とは、樹脂[A]或いは重合体[C]に存在する官能基、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基、アミド基などと熱架橋反応し、最終的には3次元網状構造を有する被覆層とするための架橋剤である。本発明では架橋結合剤としてメラミン系架橋剤、尿素系架橋剤或いはエポキシ系架橋剤を用いる場合、特に架橋効果が大きく、耐水性、耐溶剤性に優れた被覆層を得られるので好ましい。エポキシ系架橋剤としては、具体的にはポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物などが挙げられ、ポリエポキシ化合物としては、例えば、ポリグリシジルソルビトール、ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘ

キサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。尿素系硬化剤としては、例えば、ジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールプロピレン尿素、テトラメチロールアセチレン尿素、4メトキシ5ジメチルプロピレン尿素ジメチロールなどが挙げられる。メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン誘導体に低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を反応させてエーテル化した化合物およびそれらの混合物が好ましい。メチロールメラミン誘導体としては、例えば、モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。これらの架橋結合剤は単独、場合によっては2種以上併用してもよい。架橋結合剤の添加量は、樹脂[A]と重合体[C]の混合体において固形分100重量部に対して0.001~60重量部が好ましく、0.001~20重量部がより好ましい。添加量が0.001重量部未満では架橋効果が低く被覆層の耐溶剤性、耐アルカリ性が悪化する。60重量部を越えるものは被覆層の接着性が低下したり、更には塗布性が悪化し均一層を形成しにくい。

【0044】本発明において被覆層の記録特性をより高めるために、無機および/又有機粒子を被覆層に分散させても良い。無機粒子としては、例えば、シリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミ、合成ゼオライト、アルミナ、酸化亜鉛、雲母等が挙げられる。有機粒子としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、それらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート等のプラスチックpigmentを好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】本発明において多孔質層および被覆層には本発明の特性を損なわない範囲で公知の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料などを含有せしめてもよい。

【0046】多孔質層および被覆層の塗布方法は特に限定されないが、グラビアコート法、リバースコート法、キスコート法、ダイコート法、バーコート法など公知の方法を適用することができる。この際、フィルム上には

塗布する前に必要に応じて空気中あるいはその他の雰囲気中でのコロナ放電処理やプライマー処理など公知の表面処理を施すことによって、塗布性が良好なるのみならず多孔質層をより強固にフィルム表面上に形成できる。尚、塗料濃度、塗膜乾燥条件は特に限定されるものではないが、塗膜乾燥条件は基材の諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で行なうのが望ましい。

【0047】

【実施例】まず本発明における各種特性の測定法について説明する。

【0048】(1) 記録性

日本電気(株)製パーソナルコンピュータ98noteにキャノン(株)製バブルジェットプリンターBJ-10Vを連結させ、文字パターンを印字し、印字品質、インク吸収性を評価し、記録性を以下のように判定した。尚、印字品質は拡大鏡で肉眼観察にて評価し、インク吸収性は印字直後、文字パターンを指で1回こすってインクによる被覆層の汚れ度合により評価した。

印字品質

◎:非常に良好(ドットが均一で鮮明)

○:良好

△:やや劣る

×:ドットの流れ、はじき、にじみ等がある

インク吸収性

◎:非常に良好(被覆層が全く汚れない)

○:良好

△:やや劣る

×:インクがとれ被覆層が汚れる

【0049】(2) 被覆層の耐水性

綿棒に水をつけ、被覆層をかくくこすって評価した。

◎:良好(10回までは溶解しない)

○:やや良好(5~10回こすると溶解する)

×:不良(5回未満で溶解する)

【0050】(3) 被覆層の密着性

基材/被覆層の密着性は、被覆層上にクロスカット(100ヶ/cm²)をいれ、該クロスカット面に対して45°にセロテープ(ニチバン製CT-24)を貼り、ハンドローラーを用いて約45kgの荷重で10回往復して圧着させ、セロテープを180°方向に強制剥離し、被覆層の剥離度合いを観察し評価した。

◎:非常に良好(剥離なし)

○:良好(剥離面積5%未満)

△:やや劣る(剥離面積5%以上20%未満)

×:不良(剥離面積20%以上)

【0051】(4) 吸油量

多孔質層5×5cm²に十分量のオレイン酸を浸透させた後、過剰のオレイン酸を完全に拭きとる。その後、多孔質層中のオレイン酸をエタノールで抽出し、0.01Nの水酸化カリウムで滴定し吸油量を次式により算出する。

13

吸油量 $Q=(M \times 282 / 0.866) \times (10000 / 25)$

$M=(0.01 \times v) / 1000$

水酸化カリウムの滴定量: v

オレイン酸のモル数: M

オレイン酸の分子量: 282

オレイン酸の比重: 0.866

【0052】(5) 孔径分布曲線

1万倍で撮影した電子顕微鏡表面写真の孔の部分のマーキングし、Quantmet-720型イメージアナライザ(イメージアナライジングコンピューター社製)*

$$\text{孔面積比}(\%) = \frac{\sum \frac{\pi a_i^2 \cdot n_i}{4}}{A} \times 100$$

【0056】上記数1において、各記号で示されるものは次の通りである。

a_1 : 測定面積内での孔径を10 μm 単位で分割した時の各分割部における平均孔直形

n_1 : 測定面積内での孔径を10 μm 単位で分割した時の各分割部における孔数

A : 測定面積

【0057】(7) うねり高さ、うねり個数、うねり指数

断面測定装置PMS-1付走査電子顕微鏡ESM-3200(エリオニクス社製)を用いて倍率3000倍で観察した表面の凹凸形状を測定し、その表面粗さ曲線より高さが0.2 μm 以上となる山部の最隣接の谷部と谷部を直線で結んだ時、測定長40 μm 中における該山部の個数を測定し、うねり高さ0.2 μm 以上のうねり個数とした。また上記表面粗さ曲線よりカットオフ10 μm における中心線平均粗さ(Ra_{10})、カットオフ1 μm ※

14

*を用いて画像処理を行ない各孔径を真円に換算した時に最小孔径と最大孔径の間を10 μm 単位で分割し各分割部における孔の個数を測定した。この測定値から縦軸を単位面積あたりの孔数、横軸を孔径として孔径分布曲線を描きピークにおける孔径を求めた。

【0053】(6) 孔面積比

上記孔径分布曲線より単位面積あたりの孔の占める面積を下式1によって算出した。

【0054】

【式1】

【0055】

※における中心線平均粗さ(Ra_1)を求め次式によりうねり指数を算出した。

うねり指数(μm)= $Ra_{10}-Ra_1$

上記うねり個数およびうねり指数は測定点50個の平均値とした。

20 【0058】(8) 平均粒子径

COULTER、N4型サブミクロン粒子分析装置(日科機製)を用いレーザーによる光散乱法によって粒子直径を求め10回の平均値とした。この方法で測定できない場合には20万倍の電子顕微鏡写真より求めた。

【0059】(9) 平均粒子数

前記により求めた平均粒子径 a と密度勾配法によって求めた粒子比重 ρ よりV重量%の水分散体1ml中に含まれる平均粒子数を次の式2によって求めた。

【0060】

【式2】

【0061】

$$\text{平均粒子数} = \frac{1 \text{ cm}^3 \times (V/100) \times \rho^{-1}}{(4/3) \cdot \pi (a/2 \times 10^{-4} \text{ cm})^3}$$

【0062】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0063】実施例1

(1) 多孔質層塗剤の製造

平均粒子径0.2 μm のアクリル系ポリマーエマルジョン(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸=60/35/5重量%)50重量部(固形分重量比)と分岐数珠状コロイダルシリカ(例えば日産化学製スノーテックスUP、平均粒径0.015 μm)50重量部(固形分重量比)を水で希釈して30重量%の塗剤とした。

【0064】(2) 樹脂[A]の製造

テレフタル酸ジメチル100部、イソフタル酸ジメチル100部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル7部、エチレングリコール95部、ネオペンチルグリコール95部、酢酸マンガン4水塩0.106部、酢酸カルシウム2水塩0.07部を混合し、窒素気流下140

~220℃でメタノールを留出せしめ、エステル交換反応を行なった後、リン酸トリメチル0.09部、二酸化アンチモン0.06部を加え、240℃から280℃まで1時間30分かけて昇温すると共に圧力を常圧から徐々に0.5mmHgまで下げ、生成するエチレングリコールを系外に除去し、さらに、40分間この状態を保ち重縮合反応を行ない、ガラス転移温度60℃、固有粘度 $[\eta]=0.58$ のポリエステル共重合体を得た。次に、このポリエステル共重合体250部とブチルセロソルブ110部の混合体を150℃で4時間攪拌し均一溶解液を得た。得られた溶液に高速攪拌下で水480部を徐々に滴下し、均一で乳白色不透明な固形分濃度25%の分散体を得た。

【0065】(3) 重合体[C]の製造

前記(2)で得られたポリエステル樹脂分散体700部に水100部を加え、さらに、水30部、過酸化ベンゾイル1.5部、メタクリル酸メチル12部、ポリオキシ

エチレナルキルエーテルリン酸エステル2、5部からなる重合開始剤の分散体を加え、混合体を攪拌下のもとに1時間窒素ガスを通した後、75℃まで加温した。次に、グラフト化合物としてメタクリル酸メチル37部、アクリル酸ブチル25部、グリシジルメタクリレート10部の混合体を攪拌下の前記調合液に85℃で1時間かけて滴下し、窒素気流下、85℃で2時間その状態を保持しつつ反応を行ない、固形分濃度25%の水分散グラフト共重合体を得た。尚、グラフト化合物のグラフト率は35%であった。

【0066】(4) 記録シートの製造

常法によって製造されたポリエチレンテレフタレートホモポリマーチップ(固粘度:0.62、融点:259℃)を用いて、常法によって75μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このようにして得られたポリエステルフィルムの上にコロナ放電処理を行なった。次に、前記(1)の多孔質層塗剤を乾燥後の厚みが10μmになるように塗布し、130℃で2分間乾燥させ多孔質層フィルムを得た。このとき、多孔質層の吸油量は5ml/m²であった。

【0067】次に、前記(2)、(3)で製造した重合体を固形分比40(3):60(2)で均一混合し、さらに、ポリビニルアルコール(電気化学工業製 B-17S)の10%水溶液を前記重合体樹脂固形分100重量部に対して、固形分比で100重量部添加した塗剤を上記多孔質層フィルムの多孔質層面にメタリングバー方式で乾燥膜厚が5g/m²になるように塗布し、本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0068】比較例1

実施例1において、被覆層がない場合の特性は表1に示したように、印字品質、インク吸収性に劣るものであった。

【0069】実施例2

実施例1において重合体樹脂固形分100重量部に対して、ポリビニルアルコール(電気化学工業製 B-17S)の10%水溶液を固形分比で100重量部添加し、さらに、非晶質シリカ(水沢化学工業製 ミズカシルP-78A)を5重量部添加した以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0070】実施例3

実施例1において重合体樹脂固形分100重量部に対して、ポリビニルアルコール(電気化学工業製 B-17S)の10%水溶液を固形分比で100重量部添加し、さらに、スチレン-アクリル系微粒子集合体状粒子(三

井東化学製 ミューテクル110C)を5重量部添加した以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0071】実施例4

実施例2において重合体樹脂固形分100重量部に対して、さらに、架橋結合剤としてメラミン系架橋剤(三和ケミカル製 ニカラックMW-12LF)を固形分として5重量部添加した以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0072】実施例5、6

実施例2において樹脂[A]と重合体[C]の混合比率を変えた塗剤を作り、以下実施例2と同一手法で記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、良好な特性を示すことがわかる。

【0073】実施例7

20 ポリエチレンテレフタレートのチップおよび分子量4000のポリエチレングリコールをポリエチレンテレフタレートの重合時に添加したマスターチップを180℃で真空乾燥した後に、ポリエチレンテレフタレート89重量%、ポリエチレングリコール1重量%、ポリメチルペンテン10重量%となるように混合し、270~300℃に加熱された押出機Bに供給する。また、平均粒子径1.0μmの炭酸カルシウムを10重量%含有したポリエチレンテレフタレートを上記のように乾燥した後に、押出機Aに供給する。押出機A、Bより押出されたポリマーをA/B/Aの3層構成となるように積層し、Tダイよりシート状に成形した。さらにこのフィルムを表面温度25℃の冷却ドラムで冷却固化した未延伸フィルムを85~95℃に加熱したロール群に導き、長手方向に3.4倍延伸し、25℃のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、130℃に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍横延伸した。その後テンター内で230℃の熱固定を行ない、均一徐冷後、室温まで冷やして巻取り、厚み100μm、比重1.0の白色フィルムを得た。該フィルムの積層構成は、5/95/5μmであった。上記方法によって得られたポリエステルフィルムの上に実施例3の塗剤を用いて同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表1に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0074】

【表1】

表1

	被 覆 層	記 録 シ ー ト の 特 性			
	重合体 [C] / 樹脂 [A] 混 合 比	密着性	印字 品質	インク 吸収性	耐水性
実施例1	40/60	○	◎	○	○
2	40/60	○	◎	○	○
3	40/60	○	◎	○	○
4	40/60	◎	◎	○	○
5	20/80	○	◎	◎	○
6	80/20	○	○	○	◎
7	40/60	○	◎	○	○
比較例1	無	○	×	△	◎

【0075】実施例8

実施例1で得られた多孔質層フィルムの多孔質層面上に、平均粒子径0.2 μ mのアクリル系ポリマーエマルジョン（メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸=60/35/5重量%）50重量部（固形分重量比）と分岐数珠状コロイダルシリカ（例えば日産化学製 スノーテックスUP、平均粒径0.015 μ m）50重量部（固形分重量比）を水で希釈して30重量%とし、さらにポリビニルアルコール（電気化学工業製 B-17S）の10%水溶液を固形分比で100重量部添加した塗剤をメタリングバー方式で、乾燥膜厚が3g/m²になるように塗布し、本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表2に示し

た通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0076】実施例9

実施例1で得られた多孔質層フィルムの多孔質層面上に、実施例8の被覆層組成に、さらに、非晶質シリカ（水沢化学工業製 ミズカシルP-78A）を5重量部添加した以外は同様にして本発明の記録シートを得た。かくして得られた記録シートの特性は表2に示した通りで、印字品質やインク吸収性が良好で、耐水性も優れているものであった。

【0077】

【表2】

表2

	記 録 シ ー ト の 特 性			
	密 着 性	印字品質	インク 吸 収 性	耐 水 性
実施例8	○	◎	○	○
9	○	◎	◎	○

【0078】

【発明の効果】本発明の記録シートは基材との密着性、耐水性、印字品質、インク吸収性が非常に優れているものであり、インクジェットプリンター用記録シートやオフセット印刷、フレキソ印刷などの用途において好まし

く用いることができる。さらに本発明の記録シートは優れたインク吸収性、基材との密着性等を利用して、昇華型を含む感熱インク受容体、電子写真トナー受容体、ファブリックインク受容体など他のインクやトナー受容体としても適用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

C 0 8 K 3/36

7/00

// B 4 1 J 2/01

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8305-2H

KAH 7167-4J

KCJ 7167-4J